N° d'ordre : 38

T H E S E

présentée

à la FACULTE DES SCIENCES de l'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le DIPLOME de DOCTEUR de TROISIEME CYCLE

DE CATALYSE

par

René RANC

Ingénieur-chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

ENTROPIE ET MOBILITE DE L'ARGON ADSORBE PHYSIQUEMENT SUR L'OXYDE DE NICKEL PUR OU CONTENANT DES PHASES CHIMISORBEES.

Soutenue le 13 Juillet 1960

devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE		Président
S. TEICHNER	)	
J-C. MERLIN	(	Membres du Jury
Y. TRAMBOUZE	)	

N° d'ordre : 38

T H E S E

présentée

à la FACULTE DES SCIENCES de l'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le DIPLOME de DOCTEUR de TROISIEME CYCLE

DE CATALYSE

par

René RANC

Ingénieur-chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

ENTROPIE ET MOBILITE DE L'ARGON ADSORBE PHYSIQUEMENT SUR L'OXYDE DE NICKEL PUR OU CONTENANT DES PHASES CHIMISORBEES.

Soutenue le 13 Juillet 1960

devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE — Président

S. TEICHNER, J-C. MERLIN, Y. TRAMBOUZE — Membres du Jury

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON
DOUIN
MOUSSA

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN
de LARAMBERGUE
DOEUVRE
MM. MOUSSA
SOLLAUD
MENTZER

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur.

M. PRETTRE

Professeurs.

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie		BERNARD R.	Physique ind.
	DOUIN	Botanique		DUFAY	Astronomie
	GAUTHIER H.	Géologie		NIGON	Zoologie exp.
	DEJARDIN	Physique générale		VIRET	Géologie
	EYRAUD H.	Calcul différentiel et Intégral		WAUTIER	Zoologie
				CHOPIN	Chimie bio.
	PRETTRE	Chimie industrielle		BRACONNIER	Mathématiques
	COURTY	Chimie-physique		CUEILLERON	Chimie
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie		EYRAUD Ch.	Chimie minérale
				BOUTILLIER	Minéralogie
	CORDIER	Physiologie		BOIDIN	Botanique
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée		JAFFARD	Mathématiques
				MESNARD	Physique
	PARIS	Chimie minérale		GIGOUT	Géologie
	AUMERAS	Chimie		LAFOUCRIERE	Physique nucl.
	COLONGE	Chimie organique		LAVIOLETTE	Zoologie
	JANIN	Physique générale		DREUX	Chimie org.
	FLANDRIN	Géologie appliquée		GRANDMONTAGNE	Physique.

Maître de Conférences

MM.	TEICHNER	Chimie Industrielle		LAFORGUE	Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire		BERSILLON	Physiologie végétale et SPCN
	FERON	Mathématiques			
	PISTOULET	Physique générale		LEGAY	Zoologie exp. et SPCN
	GAUME	Physique			
	PACHECO	Chimie biologique		UZAN	Physique SPCN
	PAVANS DE CECCATY	Zoologie		DAVID L.	Géologie
	MERLIN	Chimie M.P.C.		GAUTHIER J.	Chimie
	PHILBERT	Physique nucléaire		CHENEVOY	Géologie appliquée
	PERES	Physiologie	Mlle	MAITROT	Physique

Maître de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Chargés de Cours Complémentaires.

Mme	FIASSON	Zoologie
MM.	PENNANEAC'H	Mathématiques générales
	BERNARD R.	Physique
	COTILLON	Géologie appliquée
	STRIFFLING	Météorologie et Physique du Globe
	MAZENOT	Géologie - agrégation
	MURET	Botanique - agrégation
	FIASSON	Zoologie - agrégation
	TRANCHAT	Physique-chimie - agrégation
	SALLES	Mathématiques
	PERNOUX	Physique
	EYRAUD Y.	Physique
	BENE	Physique

Secrétaire.

M. ROUX

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR M. PRETTRE

PROFESSEUR A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

DIRECTEUR DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON

DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE RECHERCHES SUR LA CATALYSE

En hommage respectueux et reconnaissant.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550014_0041

A MONSIEUR S.J. TEICHNER

MAITRE DE CONFERENCES A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON
MAITRE DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

En témoignage de mon respect et de ma gratitude.

A la mémoire de ma mère.

A mon père.

INTRODUCTION.

Lorsqu'un solide est maintenu au contact d'un gaz, des molécules gazeuses peuvent se fixer sur sa surface formant ainsi une couche adsorbée. L'ampleur du recouvrement de la surface dépend entre autres de la pression du gaz et de la température. On distingue habituellement deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique ou chimisorption. Dans le premier cas, les forces d'attraction surface-gaz sont de nature physique (forces de Van der Waals) tandis qu'en chimisorption la surface a tendance à former des liaisons chimiques avec les molécules de la phase fluide. Certains critères expérimentaux (chaleur d'adsorption, température, vitesse d'adsorption ...) ne laissent subsister aucun doute quant à la nature physique ou chimique de l'adsorption. Pour l'argon sur l'oxyde de nickel, aux basses températures, seule l'adsorption physique est à considérer. La description des phénomènes se produisant dans l'adsorption en couche unimoléculaire aussi bien physique que chimique peut être assurée par deux modèles extrêmes.

Selon le premier, les molécules adsorbées sont liées à des sites d'adsorption bien définis de la surface. Ce concept est appelé habituellement "adsorption à sites", "adsorption localisée" ou "adsorption immobile". On le rencontre fréquemment en chimisorption, plus rarement en adsorption physique.

Pour le second, les molécules adsorbées se comportent comme un gaz bidimensionnel se mouvant librement sur la surface. Si les molécules n'exercent pas d'interactions entre elles, ce gaz bidimensionnel sera idéal. Mais elles peuvent également s'attirer ou se repousser et donner lieu à des phénomènes de condensation bidimensionnelle. Ce modèle est appelé "adsorption non localisée" ou "adsorption mobile".

En fait, la représentation réelle de l'adsorption peut être un compromis entre ces deux schémas extrêmes. Si, dans le concept d'adsorption localisée, les barrières d'énergie entre les sites sont suffisamment faibles pour permettre aux molécules adsorbées de passer d'un site à l'autre, une certaine mobilité peut en résulter. Pour une énergie d'activation de migration inférieure ou voisine de l'énergie thermique kT la mobilité sera très grande et le système pourra être considéré comme un gaz bidimensionnel non idéal.

Partant du modèle d'adsorption mobile et supposant une interaction entre les molécules adsorbées (interaction pouvant être due à la polarisation de l'adsorbat par les ions de l'adsorbant) on arrive de la même manière, à considérer le système comme un gaz bidimensionnel non idéal. Enfin, lorsque la condensation bidimensionnelle se produit, la liberté de mouvement des molécules sur la surface devient très réduite.

Une couche moléculaire complète peut être obtenue dans les deux théories, il n'y a plus alors aucune différence quant à la liberté de mouvement des molécules. Mais, tandis que dans le premier modèle, la distance entre les molécules est donnée par la distance des sites sur la surface, dans le second, la dimension des molécules elles-mêmes permet de déterminer leur écartement. Par conséquent, la connaissance du nombre de molécules sur la surface et de l'aire de cette dernière permet théoriquement de distinguer entre les deux modèles. Pratiquement, une telle distinction s'avère difficile, voire impossible, des sites inoccupés ou des trous pouvant subsister dans les deux modèles. D'autre part, il n'est pas exclu que lorsque la condensation stoppe le mouvement des molécules sur la surface, ces dernières occupent les positions de plus faible énergie libre, ces positions pouvant être regardées comme les"pseudo-sites" de la surface. Ceci se produit lorsque les forces de cohésion mutuelle entre les molécules ne sont pas trop fortes, lorsque la différence entre l'énergie d'adsorption dans les sites et celle entre les sites (c'est à dire l'énergie d'activation de la migration) n'est pas trop faible, et enfin, lorsque les distances entre les sites ne diffèrent pas trop de la taille des molécules.

Toutes ces observations permettent de penser que le schéma réel de l'adsorption est mieux décrit par le modèle du gaz bidimensionnel pour de faibles quantités adsorbées tandis que lorsque le recouvrement de la surface augmente, le modèle d'adsorption localisée donne de meilleurs résultats.

Comme la différence entre les deux modèles théoriques porte sur la mobilité des molécules adsorbées, un examen de l'entropie de ces molécules peut aider à fixer le mécanisme de l'adsorption considérée. C'est cette étude que nous avons effectuée pour l'adsorption de l'argon sur l'oxyde de nickel.

Cet oxyde adsorbe physiquement l'argon aux températures de l'oxygène liquide et de l'azote liquide selon une isotherme de type II. TEICHNER (1) (2) a montré que lorsqu'une fraction de la surface de ce solide est recouverte par l'oxygène ou l'oxyde de carbone chimisorbés la surface spécifique mesurée par adsorption physique d'argon à - 195°C est diminuée proportionnellement. MARCELLINI (3) a mesuré les chaleurs différentielles d'adsorption d'argon sur le même oxyde pour expliquer ce comportement anormal de l'adsorbat. Aussi, à la suite de ces travaux, nous a-t-il semblé intéressant de calculer les variations d'entropie différentielle d'adsorption en vue de déterminer le modèle d'adsorption de l'argon sur l'oxyde de nickel à ces basses températures.

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse. Qu'il nous soit permis d'exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, toute notre gratitude pour la bienveillante attention qu'il a apportée à nos recherches.

Notre reconnaissance va également à Monsieur S.J. TEICHNER, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon, pour la sollicitude avec laquelle il a toujours guidé nos recherches, nous faisant bénéficier de sa haute compétence dans ce domaine.

Nous tenons à remercier Monsieur MERLIN, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon et Monsieur TRAMBOUZE, Maître de Recherches au C.N.R.S. d'avoir bien voulu faire partie de notre Jury.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique. Nous remercions particulièrement Monsieur ROTH, Chef du Service des Isotopes Stables du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay et Monsieur DIRIAN, Chef de la Section Chimie du Service des Isotopes Stables, pour l'intérêt soutenu qu'ils ont porté à nos recherches.

Enfin que tous nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre vive sympathie.

CHAPITRE PREMIER

Appareillage.

L'adsorption physique de gaz (argon, krypton...) ainsi que la chimisorption (oxygène, oxyde de carbone, gaz carbonique) par l'oxyde de nickel peuvent être étudiées avec précision grâce à la technique gravimétrique. La balance utilisée, du type Mac BAIN (4) allie à sa grande précision (un centième de mg), la possibilité d'obtention de faibles pressions (10^{-6} mm Hg) nécessaires à l'élaboration du catalyseur. Ce dispositif schématisé sur la figure I se compose de trois parties :

PARTIE A : Appareils de production et de mesure du vide.

Le vide est obtenu à l'aide d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure. Une enceinte d'assez grand volume placée entre les deux pompes joue le rôle de réserve de vide afin d'éviter un fonctionnement continu de la pompe à palettes. Des manomètres à contact de sécurité interrompent, par l'intermédiaire d'un basculeur à mercure, le chauffage de la pompe à diffusion lors de baisse accidentelle de la pression d'eau ou de rupture de vide dans l'appareil. Deux pièges à azote liquide abaissent à des valeurs négligeables les tensions de vapeur, des impuretés condensables (mercure, vapeur d'eau ...).

Les pressions à mesurer s'étalent de quelques dizaines de mm à 10^{-6} mm Hg. Un manomètre à mercure convient parfaitement pour les pressions supérieures à 1 mm. Le domaine 2 mm - 10^{-4} mm est exploré

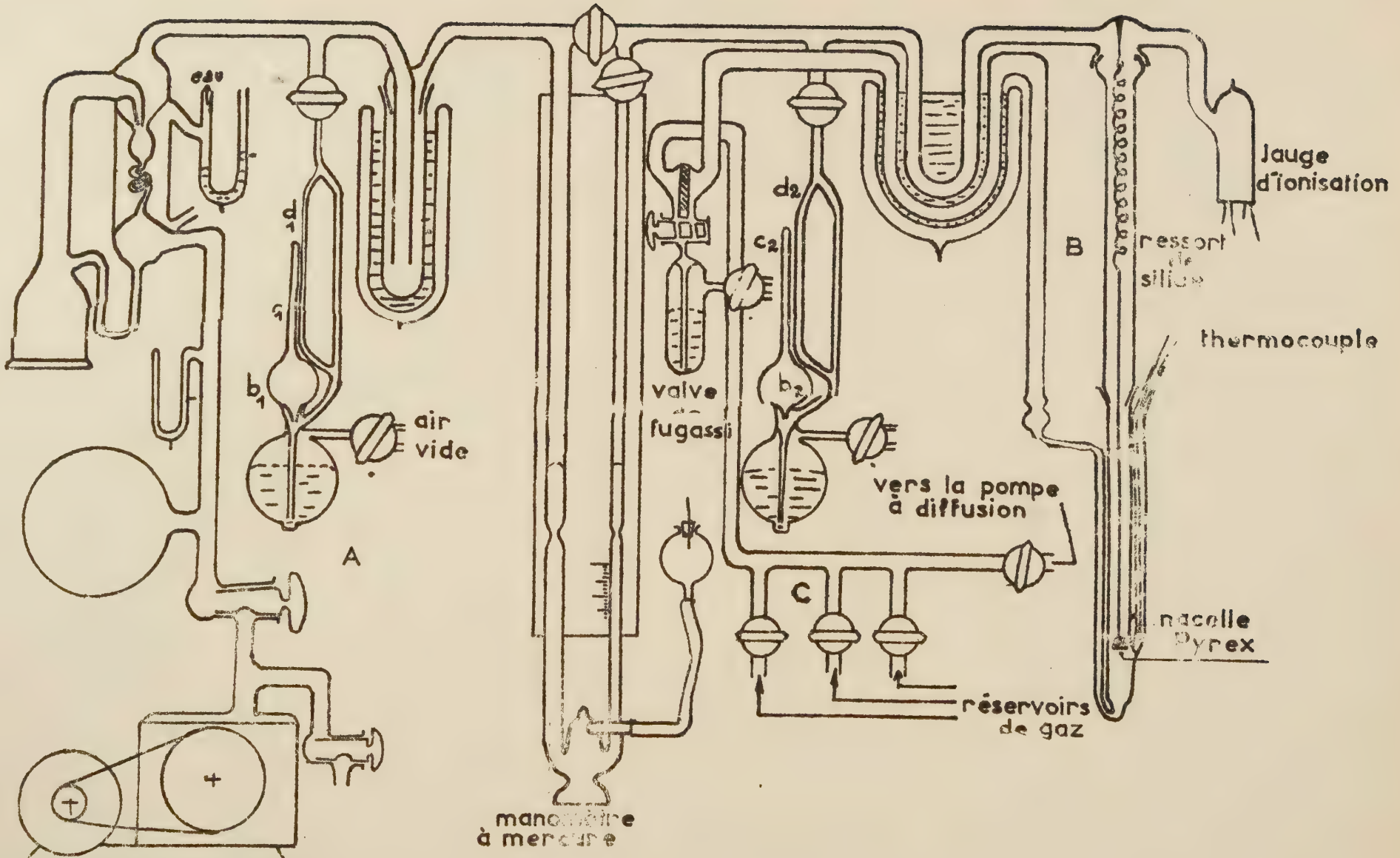

FIG.1.

. APPAREIL DE THERMOGRAVIMETRIE ET D'ADSORPTION
. RESSORT DE SILICE SELON MAC BAIN .

à l'aide d'une jauge de Mac Léod dont le tube de compression a un diamètre de 5 mm. Une seconde jauge de Mac Léod de taux de compression plus élevé (tube de 0,5 mm de diamètre) fournit une indication approximative dans la zone 10^{-3} - 10^{-6} mm, indication complétée par celle d'une jauge à ionisation du type BAYARD-ALPERT (5).

PARTIE B : Balance et accessoires.

Le principe de cette balance consiste à repérer avec précision la variation d'allongement d'un ressort de silice, maintenu à la température ambiante, à l'extrêmité duquel est suspendu par un fil de quartz une nacelle en quartz ou en pyrex contenant l'échantillon à étudier. L'étalonnage du ressort s'effectue en lui appliquant des charges connues (100, 200, 300 mg..) et en mesurant son extension avec un cathétomètre au centième de mm. L'allongement est linéaire dans toute la gamme des charges envisagées et il est voisin de 1 mm pour 1 mg. La nacelle est placée dans une gaine située dans le prolongement de l'enceinte du ressort et raccordée à elle par un rodage conique. Le tube entourant la nacelle peut être placé dans un vase Dewar, un bain thermostaté ou un four et soumis à une gamme de températures allant de - 195°C à 1000°C (en adoptant un appareillage en quartz pour ces températures élevées). Un potentiomètre Phillips, type PR 2200, enregistreur et régulateur permet le chauffage isotherme du four à l'aide d'une alimentation "tout ou peu".

PARTIE C : Rampe à gaz.

Les gaz nécessaires aux expériences sont commercialisés en ampoules pyrex de 1 litre sous pression atmosphérique ou en bouteilles métalliques sous pression plus élevée. Ces réservoirs sont raccordés par l'intermédiaire de robinets à la rampe à gaz. L'introduction de faibles pressions à l'intérieur de la balance proprement dite est assurée par une valve de Fugassi.

CHAPITRE DEUX.

Méthodes de calcul.

La thermodynamique de l'adsorption a été discutée par maints auteurs et notamment par HILL (6) et EVERETT (7). Le nombre de facteurs que l'on peut définir est remarquablement élevé. Les propriétés les plus facilement mesurables d'une phase adsorbée sont sa température T et le nombre de molécules adsorbées N à la pression p d'équilibre d'adsorption de la phase gazeuse. La représentation de la variation de N avec p à température constante est fréquemment utilisée dans l'étude du phénomène d'adsorption et représente l'isotherme d'adsorption. La connaissance de deux au moins de ces isothermes permet la détermination de la chaleur et de l'entropie d'adsorption. Ces deux grandeurs, et plus généralement toutes les propriétés molaires de la phase adsorbée, dépendent de la quantité de substance contenue dans cette phase. L'entropie molaire d'un gaz adsorbé sur une surface sera : $S = f(p,T,N)$ plutôt que $S = f(p,T)$. Aussi la définition d'une entropie différentielle molaire $\overline{S} = \left[\frac{\partial(NS)}{\partial N}\right]_T$ s'impose et son utilisation dans les calculs est préférable à celle de l'entropie molaire.

L'examen de la validité des deux modèles proposés pour le phénomène d'adsorption a conduit EVERETT (8) et KEMBALL et RIDEAL (9) (10) à la mesure de la variation d'entropie au cours de l'adsorption.

EVERETT, en soustrayant à l'entropie différentielle d'adsorption un terme : $R\log\frac{1-\theta}{\theta}$ (R : constante des gaz, θ : fraction recouverte), lequel correspond à l'entropie de localisation, trouve une relation

linéaire entre chaleur et entropie différentielle d'adsorption jusqu'à $\theta = 0,6$. Cette relation est analogue à celle qui existe entre les chale et les entropies de vaporisation de divers liquides.

L'interprétation la plus simple est que le terme $R\text{Log}\frac{1-\theta}{\theta}$ représente la part "configurationnelle" de l'entropie, tandis que la par restante de l'entropie (nommée par EVERETT "excès d'entropie partielle molaire") obéit aux mêmes lois que les substances en trois dimensions.

Une tentative analogue d'obtention d'une rabtion linéaire entre la chaleur isostérique d'adsorption et"l'excès d'entropie partiell molaire" correspondant au modèle non localisé échoue dans la plupart des cas.

Sur ces bases, EVERETT a pu conclure que "le système de référence le plus correct pour l'adsorption physique unimoléculaire sembl être le modèle idéalement localisé, sans que cela signifie nécessairement que les phases de la surface soient physiquement identifiées avec des monocouches localisées."

DRAIN (11) met quelque peu en doute les conclusions d'EVERE car, l'expression $R\text{Log}\frac{1-\theta}{\theta}$ est égale à l'entropie différentielle de localisation sur une surface homogène en l'absence d'interactions. Il semblerait donc que toutes les surfaces étudiées par EVERETT puissent être considérées comme uniformes et l'interaction des molécules adsorbées négligeable jusqu'à $\theta = 0,6$. Cependant des difficultés apparaissent si l'on admet cette interprétation:

— Des théories tenant compte du mouvement thermique des molécules adsorbées donnent des pentes beaucoup plus faibles pour la relation chaleur-entropie.

— DRAIN et MORRISON (12), ont montré qu'une relation approximative de ce type est vérifiée pour des surfaces modérément hétérogènes. Dans ce cas, le terme $R\text{Log}\frac{1-\theta}{\theta}$ ne représente plus l'entropie

différentielle de localisation. Il semble que l'application générale de la relation d'EVERETT soit le résultat d'une combinaison de plusieurs facteurs.

KEMBALL utilisant les variations d'entropie molaire au lieu des variations d'antropie différentielle molaire a dû envisager quatre modèles distincts d'adsorption : adsorption "supermobile", mobile, mobile mais avec une certaine restriction et enfin localisée. Cet auteur, déterminait expérimentalement la différence d'entropie molaire entre la couche adsorbée à un état standard et le gaz à l'état standard. Il calculait théoriquement cette même quantité pour des degrés de liberté variés de la couche adsorbée, s'inspirant pour cela d'un calcul statistique d'entropie effectué par DAMKOHLER et EDSE (13) à partir de l'équation de Langmuir. La comparaison des deux valeurs lui permettait de choisir le modèle d'adsorption correspondant au phénomène étudié.

Il a conclu que l'adsorption physique correspond habituellement au modèle d'adsorption mobile mais peut, dans certains cas, devenir localisée. En général, plus la chaleur d'adsorption est faible par rapport à la chaleur de vaporisation plus grande est la probabilité d'une liberté complète de translation bidimensionnelle. Le concept de l'adsorption localisé est d'autant plus vraisemblable que la température d'adsorption est basse (H_2 sur verre à 20,3°K donne lieu à une adsorption immobile). Enfin, d'autres paramètres interviennent encore ce sont : la symétrie des molécules adsorbées, la nature du champ de forces crée par l'adsorbant et l'importance de l'énergie d'activation de migration à sa surface.

Plus tard, De BOER et KRUYER (14) ont indiqué une méthode de calcul des variations d'entropie différentielle d'adsorption que nous utiliserons en la modifiant quelque peu et que nous allons maintenant exposer brièvement.

1 - PRINCIPE

Le transfert des molécules de l'état gazeux à l'état adsorbé s'accompagne toujours d'une diminution d'entropie. Dans le modèl de l'adsorption immobile, les molécules sont considérées liées fortement à leurs sites de manière à supprimer leurs trois degrés de liberté de translation, mais elles conservent intégralement leurs vibrations et rotations internes. Ce schéma correspond à l'adsorption "idéalement immobi Il est peu vraisemblable qu'un tel état existe, car si le mouvement des molécules est restreint au point que les vibrations qu'elles subissent p rapport à leurs sites (et qui équivalent à des translations) ne contribuen pas à l'entropie, il est évident que leurs rotations internes notamment, seront, elles aussi, quelque peu modifiées. Pour l'argon, gaz monoatomiq le problème de rotation n'intervient pas et le modèle ci-dessus décrit est parfaitement valable.

La variation d'entropie entre l'état gazeux et l'état adsorbé localisé sera donnée par la différence entre l'entropie de translation du gaz ($_gS_{tr}$) et l'entropie de localisation de la couche adsorbée ($_aS_{loc}$) d'où :

$$-\Delta S = {}_gS_{tr} - {}_aS_{loc}$$

Dans le modèle d'adsorption mobile l'entropie initiale de translation du gaz ($_gS_{tr}$) est remplacée par l'entropie de translation d'un gaz idéal bidimensionnel ($_aS_{tr}$), les vibrations et rotations intern restant inchangées et la vibration des molécules adsorbées normale à la surface ne participant pas à l'entropie. D'où :

$$-\Delta S = {}_gS_{tr} - {}_aS_{tr}$$

Ce concept est appelé par les auteurs "adsorption idéale ment mobile".

La comparaison entre les variations d'entropie expérimen et théorique rapportées à des états standards définis du gaz et de la co adsorbée, doit permettre de déterminer le modèle correspondant à l'adsor tion étudiée.

2 - ETATS STANDARDS

L'état standard du gaz sera défini,à toute température, comme celui du gaz, sous la pression de 1 atmosphère. L'entropie de translation d'un gaz idéal à cette pression est donnée par la relation Sackur-Tétrode :

$$ {}_{g}S^{\circ}_{tr} = R\,\mathrm{Log}\,(M^{3/2}\,T^{5/2}) - 2{,}30 $$

R est la constante des gaz en cal.degré$^{-1}$.mole^{-1}

M est la masse moléculaire et T la température absolue.

L'exposant $^{\circ}$ représente l'état standard. Dans ces conditions, S est exprimé en cal.degré$^{-1}$. mole^{-1} ou unité d'entropie (u.e). La même expression donne pour le gaz l'entropie différentielle molaire.

Dans le modèle d'adsorption sur sites, l'entropie différentielle molaire due à la localisation (${}_{a}S_{loc}$) est obtenue à partir du calcul de l'entropie d'un système de n molécules distribuées sur n_o sites. Le nombre d'arrangements possibles pour ce système est $\frac{n_o!}{n!\,(n_o-n)!}$, en les supposant tous également probables (ce qui revient à imaginer la surface homogène).L'entropie associée sera $k\mathrm{Log}\,\frac{n_o!}{n!(n_o-n)!}$ (k : C^{te} de Boltzmann), laquelle en utilisant l'approximation de Stirling se réduit à :

$$ -k\left[n\,\mathrm{Log}\,\frac{n}{n_o} + (n_o - n)\mathrm{Log}\,\frac{n_o - n}{n_o}\right] $$

L'entropie différentielle molaire des molécules adsorbées est obtenue par différentiation de cette expression par rapport à n et multiplication par N : nombre d'Avogadro :

$$ {}_{a}S_{loc} = -R\,\mathrm{Log}\,\frac{\theta}{1-\theta} \qquad \text{où} \quad \theta = \frac{n}{n_o} $$

Cette expression s'annulant pour $\theta = \frac{1}{2}$, il est intéressant de définir l'état standard pour cette valeur du recouvrement. Alors :

$$ {}_{a}S^{\circ}_{loc} = 0 $$

Ce même état standard fut utilisé par KEMBALL, mais la va correspondante de l'entropie n'est pas nulle car cet auteur employait l'entropie molaire et non pas l'entropie différentielle molaire.

Dans le modèle d'adsorption mobile, l'entropie différentie molaire du gaz bidimensionnel sera égale à l'entropie molaire comme pou gaz normal. KEMBALL et RIDEAL (10) ont essayé de définir pour le gaz bi dimensionnel un état standard analogue à celui utilisé pour le gaz tri-dimensionnel (1 atmosphère à toute température). Cet état est détermine par une aire par molécule égale à $22,53\ T\ \mathring{A}^2$, expression dans laquel représente la température absolue. Ceci correspond au même volume par molécule qu'à l'état tridimensionnel si l'épaisseur de la couche adsor est de 6 $\mathring{A}$. En appliquant la loi des gaz parfaits à l'état bidimensionn

$$FA = kT$$

F étant la pression bidimensionnel en dynes.cm^{-1}
A l'aire disponible pour une molécule en cm^2
k la constante de Boltzmann ($1,38.10^{-16}$ erg.degré$^{-1}$)

on obtient : $F^\circ = 0,0608$ dyne.cm^{-1} pour le gaz bidimensionnel à toute température.

Bien que le choix d'un état standard n'influence d'aucune nière les résultats, de BOER et KRUYER ont préféré utiliser un autre sy de référence. Ils le définissent de telle manière que la distance moyen des molécules à 0°C soit la même pour l'état standard bidimensionnel et l'état standard tridimensionnel.

A 0°C, la distance moyenne des molécules gazeuses est :

$$\bar{r} = \left(\frac{22415}{6,023.10^{23}}\right)^{1/3} \text{cm} = 33,39.10^{-8} \text{ cm}$$

L'aire disponible par molécule étant $(33,39.10^{-8})^2$ cm^2, la pression standard bidimensionnel s'écrit :

$$F^\circ = \frac{kT}{A} = \frac{1,38.10^{-16}.273,15}{(33,39.10^{-8})^2} = 0,338 \text{ dyne.cm}^{-1}$$

A une température quelconque T, l'aire standard par molécule est :

$$A^\circ = \frac{kT}{F^\circ} = 4{,}08\ T.10^{-16}\ cm^2$$

La fonction de partition de translation du gaz bidimensionnel à l'état standard :

$$f_2 = \frac{2\pi\, mkT}{h^2} \cdot NA^\circ$$

avec m : masse d'une molécule

h : constante de Planck

N : nombre d'Avogadro

(NA° représente en quelque sorte la "surface molaire standard")

peut facilement être exprimée à partir de la fonction de partition du gaz tridimensionnel à l'état standard :

$$f_3 = \frac{(2\pi\, mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V^\circ$$

V° : volume molaire standard.

On trouve :

$$f_2 = (f_3)^{2/3} \cdot \left(\frac{NT}{273{,}15}\right)^{1/3}$$

La relation entre l'entropie et la fonction de partition :

$$S = \left[R \operatorname{Log} \frac{f}{N} + T \frac{d\operatorname{Log} f}{dT}\right] + R$$

nous permet d'exprimer l'entropie de translation du gaz bidimensionnel à l'état standard en fonction de l'entropie de translation du gaz normal donnée par la relation Sackur-Tétrode. De BOER et KRUYER ne mentionnent pas le terme R dans l'équation écrite ci-dessus. Compte-tenu de celui-ci, le calcul donne :

$$a^\circ_{tr} = \frac{2}{3} g^\circ_{tr} + \frac{1}{3} R \left[\operatorname{Log} \frac{T}{273{,}15} + 2\right]$$

d'où :

$$a^\circ_{tr} \equiv \frac{2}{3} g^\circ_{tr} + 1{,}52 \operatorname{Log} T - 2{,}38$$

3 - DETERMINATION DES CHALEURS DIFFERENTIELLES ET DES VARIATIONS D'ENTROPIE DIFFERENTIELLES D'ADSORPTION A PARTIR DES ISOTHERMES.

Si l'on considère deux isothermes (T_1 et T_2) la même quantité de gaz est adsorbé aux pressions d'équilibre p_1 et p_2. La variation d'énergie libre entre le gaz à l'état standard et la couche adsorbée en équilibre avec le gaz à la pression p_1 est :

$$\Delta G_1 = - RT_1 \ \text{Log} \frac{p^\circ}{p_1}$$

où p° est égale à 760 mm Hg

De la même manière :

$$\Delta G_2 = - RT_2 \ \text{Log} \frac{p^\circ}{p_2}$$

Le calcul de ΔG_1 et ΔG_2 à l'aide des équations ci-dessus permet la détermination de ΔH, chaleur différentielle d'adsorption et de ΔS variation d'entropie différentielle d'adsorption grâce aux relations :

$$\Delta G_1 = \Delta H - T_1 \Delta S$$

et

$$\Delta G_2 = \Delta H - T_2 \Delta S$$

A partir des valeurs de ΔS obtenues pour dew recouvrements variables, ΔS°, représentant la variation de l'entropie différentielle molaire lorsque le gaz à l'état standard passe à l'état adsorbé standard, peut être calculé. Les états standards des deux modèles d'adsorption localisée et mobile, n'étant pas les mêmes, il faut calculer ΔS_i° relatif au modèle d'adsorption localisée et ΔS_m° pour l'adsorption en couche mobile.

Les deux équations permettant de faire ce calcul sont :

$$-\Delta S_i^\circ = -\Delta S - R \ \text{Log} \frac{\theta}{1 - \theta}$$

et

$$-\Delta S_m^\circ = -\Delta S - R \ \text{Log} \frac{A^\circ}{A}$$

Ainsi, en plus des données thermodynamiques ci-dessus définies, il faut connaître la fraction de surface couverte θ et l'aire de la surface de l'adsorbant qui permet d'évaluer A : aire disponible pour une molécule.

Les variations d'entropie différentielle standard ainsi déterminées sont comparées aux valeurs théoriques calculées pour les deux modèles :

- Si le système étudié correspond au modèle d'adsorption localisée $-\Delta S_i^\circ$ est constant au cours de l'adsorption et égal à l'entropie de translation du gaz à l'état standard puisque ${}_aS^\circ_{loc} = 0$, c'est à dire :

$$-\Delta S_i^\circ = {}_gS^\circ_{tr}$$

- Si l'adsorption se fait suivant le modèle d'adsorption mobile $-\Delta S_m^\circ$ est indépendant du recouvrement et égal à la différence entre l'entropie molaire du gaz tridimensionnel et celle du gaz bidimensionnel, les deux gaz étant pris dans leur état standard :

$$-\Delta S_m^\circ = {}_gS^\circ_{tr} - {}_aS^\circ_{tr}$$

Tous les calculs d'entropie théoriques sont effectués pour une température moyenne : $T = \dfrac{T_1 + T_2}{2}$

Cette méthode d'étude des modèles d'adsorption présente quelques avantages marqués sur les méthodes préconisées par les auteurs déjà cités, EVERETT et KEMBALL. Sa plus grande simplicité (par rapport à celle d'EVERETT surtout) et la possibilité d'effectuer plusieurs déterminations de variations d'entropie au cours de la même expérience sont en effet des avantages appréciables. Ils proviennent essentiellement de l'utilisation des grandeurs différentielles. Le chapitre suivant montrera l'utilité de la connaissance de la variation d'entropie pour divers recouvrements en vue de fixer un schéma à l'adsorption envisagée.

CHAPITRE TROIS

Résultats expérimentaux et interprétations

Les résultats ci-apres se rapportent à l'adsorption physique d'argon aux températures de l'azote et de l'oxygènes liquides sur l'oxyde de nickel étudié par TEICHNER (1) (2) et MARCELLINI (3). Cet oxyde est préparé par déshydratation de l'hydroxyde de nickel à 200°C sous vide poussé (10^{-6} mm Hg). Il est stoechiométrique et sa surface spécifique est relativement importante (120 m^2/g environ) par rapport à celle du même oxyde préparé par d'autres méthodes (15) (16) (17). Cela tient essentiellement à sa faible température de préparation. La méthode utilisée pour préparer l'hydroxyde de nickel très pur fait appel au complexe ammoniacal soluble obtenu en ajoutant un excès d'ammoniaque à la solution d'un sel de nickel. A partir de ce complexe, il est aisé de précipiter l'hydroxyde de nickel en chassant l'ammoniac de la solution par entraînement à la vapeur d'eau (18).

Ainsi préparé, l'oxyde de nickel est capable de chimisorber divers gaz (oxygène, oxyde de carbone, gaz carbonique notamment) et catalyse la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone par l'oxygène à la température ambiante (19) (20).

Les calculs d'entropie d'adsorption ont été effectués pour des catalyseurs :

1° - fraichement préparés

2° - contenant des individualités chimisorbées (oxygène, oxyde de carbone, gaz carbonique et oxyde de carbone + oxygène simultanément) et

3° - régénérés après ces chimisorptions.

Dans les tableaux ci-après figurent dans les différentes colonnes, la température moyenne des deux isothermes, la quantité d'argon adsorbé en couche unimoléculaire complète V_m en mg/g, la quantité d'argon adsorbé V mg/g, la variation d'enthalpie différentielle ou chaleur isostérique d'adsorption ΔH en kcal/mole, la variation d'entropie différentielle d'adsorption ΔS en unité d'entropie, la variation d'entropie différentielle standard pour une couche immobile ΔS_i° calculée et théorique et la variation d'entropie différentielle standard pour une couche mobile ΔS_m° calculée et théorique. Ces quatre dernières valeurs sont également exprimées en unité d'entropie.

TABLEAU I : Oxyde de nickel frais

T°K	V_m	$V_{ads.}$	θ	ΔH	ΔS	ΔS_i° calc.	ΔS_i° Théo.	ΔS_m° Calc.	ΔS_m° Théo.
83°8	50,25	12,5	0,25	-2,40	-10,2	-12,4	-30,7	- 6,8	-9,7
		20	0,40	-2,46	-13,2	-14,0		- 8,9	
		30	0,60	-2,49	-16,2	-15,5		-11,1	
		40	0,80	-2,48	-18,8	-16,1		-13,1	
		45	0,90	-2,53	-20,8	-16,5		-14,9	
		50	0,995	-2,47	-21,6			-15,6	

TABLEAU II : Oxyde de nickel frais + O_2 chimisorbé ($2,10\ cm^3/g$)

$T^\circ K$	V_m	$V_{ads.}$	θ	ΔH	ΔS	ΔS_i° calc.	ΔS_i° Théor.	ΔS_m° calc.	ΔS_m° Théo.
83,9	47,2	10	0,21	-2,32	- 8,7	-11,3	-30,7	- 5,6	-9,7
		20	0,48	-2,58	-15,3	-15,9		- 10,8	
		30	0,64	-2,67	-19,3	-18,2		- 14,0	
		40	0,85	-2,47	-19,8	-16,4		- 14,0	
		45	0,95	-2,37	-20,2	-14,1		- 14,1	
		50			-19,4				

TABLEAU III : Oxyde de nickel régénéré après adsorption d'oxygène.

T°K	V_m	$V_{ads.}$	θ	ΔH	ΔS	ΔS°_i calc.	ΔS°_i Théo.	ΔS°_m calc.	ΔS°_m Théo.
84,3	50,4	12,5	0,25	-2,35	- 8,8	-11	-30,7	-5,4	-9,7
		20	0,40	-2,49	-13,1	-13,9		-8,8	
		30	0,59	-2,52	-16,1	-15,4		-11,0	
		40	0,79	-2,60	-19,8	-17,1		-14,1	
		45	0,89	-2,45	-19,4	-15,2		-13,5	
		50	0,99	-2,33	-19,4			-13,3	

TABLEAU IV : Oxyde de nickel frais + oxyde de carbone chimisorbé (6,80 cm^3/g)

T°K	V_m	$V_{ads.}$	θ	ΔH	ΔS	ΔS°_i Calc.	ΔS°_i Théo.	ΔS°_m Calc.	ΔS°_m Théo.
83,9	41,8	10	0,24	-2,37	- 9,3	-11,6	-30,7	-6,0	-9,7
		20	0,48	-2,57	-15,3	-15,5		-10,7	
		30	0,72	-2,63	-19,7	-17,9		-14,2	
		40	0,96	-2,39	-20,1	-13,9		-14,0	

TABLEAU V : Oxyde de nickel régénéré après adsorption de CO

T°K	V_m	V_{ads}	θ	ΔH	ΔS	ΔS_i° Calc.	ΔS_i° Théo.	ΔS_m° Calc.	ΔS_m° Théo.
83,8	50	10	0,20	-2,07	- 5,83	- 7,4	-30,7	- 3	-9,7
		20	0,40	-2,67	-15,9	-16,7		-11,5	
		30	0,60	-2,89	-21,1	-20,3		-16,0	
		40	0,80	-2,54	-19,7	-16,9		-13,9	
		45	0,90	-2,23	-17,7	-13,4		-11,8	
		50	1	-2,25	-19,4			-13,2	

TABLEAU VI : Oxyde de nickel frais + gaz carbonique chimisorbé (7,7 cm^3/g)

T°K	V_m	V_{ads}	θ	ΔH	ΔS	ΔS_i° Calc.	ΔS_i° Théo.	ΔS_m° Calc.	ΔS_m° Théc.
83,8	41,8	10	0,24	-2,68	-12,7	-15,0	-30,7	- 9,4	-9,7
		20	0,48	-2,76	-17,5	-17,7		-12,8	
		30	0,72	-2,62	-19,2	-17,4		-13,7	
		40	0,96	-2,75	-24,9	-18,7		-18,8	

TABLEAU VII : Oxyde de nickel régénéré après adsorption de CO_2

T°K	V_m	V_{ads}	θ	ΔH	ΔS	ΔS_i° Calc.	ΔS_i° Théo.	ΔS_m° Calc.	ΔS_m° Théo.
83,7	50,25	15	0,3	-2,25	- 9,6	-11,3	-30,7	- 5,8	-9,7
		20	0,4	-2,52	-14,0	-14,9		- 9,7	
		30	0,6	-2,54	-17,0	-16,2		-11,9	
		40	0,8	-2,42	-18,4	-15,7		-12,7	
		45	0,9	-2,45	-20,1	-15,8		-14,2	
		50	0,995	-2,27	-19,4			-13,4	

TABLEAU VIII : Oxyde de nickel frais + CO (6,80 cm^3/g) + O_2 (4,50 cm^3/g) chimisorbés sous forme de $CO_{3(ads)}^-$

T°K	V_m	V_{ads}	θ	ΔH	ΔS	ΔS_i° Calc.	ΔS_i° Théo.	ΔS_m° Calc.	ΔS_m° Théo.
83,8	41,3	10	0,24	-1,98	- 4,3	- 6,6	-30,7	- 1	- 9,7
		20	0,48	-2,36	-12,5	-12,6		= 7,8	
		30	0,73	-2,43	-17,1	-15,2		= 11,6	
		40	0,97	-2,18	-17,6	-10,9		- 11,6	

TABLEAU IX : Oxyde de nickel régénéré après adsorption de CO + O_2

T°K	V_m	V_{ads}	θ	ΔH	ΔS	ΔS_i° Calc.	ΔS_i° Théo.	ΔS_m° Calc.	ΔS_m° Théo.
83,9	50	10	0,20	-2,58	-11,4	-14,1	-30,7	- 8,4	-9,7
		20	0,40	-2,70	-16,2	-17,0		-11,9	
		30	0,60	-2,70	-19,1	-18,3		-14,0	
		40	0,80	-2,50	-19,6	-16,8		-13,9	
		45	0,90	-2,57	-21,8	-17,4		-15,8	
		50	1	-2,63	-23,9			-17,8	

Nous n'avons fait figurer dans ces différents tableaux aucun calcul affairant à des recouvrements $\theta < 0,20$. En effet, pour ces faibles valeurs de θ, la précision des isothermes est assez mauvaise, l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée étant très long à se réaliser.

La chaleur différentielle d'adsorption d'argon (ΔH) est sensiblement indépendante du recouvrement θ, compte-tenu de la précision de la méthode que l'on peut évaluer à $\pm$ 100 cal.mole^{-1}. La surface est donc sensiblement homogène. D'autre part, ΔH est identique quelle que soit la qualité de la surface (oxyde pur, régénéré ou oxyde contenant des groupes chimisorbés).

Par ailleurs, les valeurs de ΔS_i°, calculées et théoriques sont très différentes pour toutes les surfaces, ΔS_i° calculée représentant environ 50 % de la valeur de ΔS_i° théorique. Il est donc possible de conclure que l'argon ne se trouve pas en couche adsorbée idéalement immobile.

Par contre, les valeurs calculées et théoriques de ΔS_m° sont assez voisines (l'erreur sur ces grandeurs est de l'ordre de $\pm$lu.e. environ). Ainsi le comportement des molécules adsorbées se rapproche bien davantage de celui d'une couche idéalement mobile.

Pour de faibles recouvrements de la surface ($\theta < 0,3$), la diminution d'entropie est même plus faible que la diminution pour le modèle théorique. KEMBALL admet que dans ce cas la contribution apportée à l'entropie de la couche adsorbée par le degré de liberté remplaçant le mouvement de translation perpendiculaire à la surface n'est pas négligeable. On peut d'ailleurs déterminer la fréquence de cette vibration connaissant l'entropie qui lui est associée. La couche adsorbée est dite "supermobile".

Lorsque le taux de recouvrement croît, la diminution calculée d'entropie ΔS_m° est plus importante que pour le modèle idéal, cependant ΔS_i° calculé reste toujours différent de ΔS_i° théorique. Ce qui indique nettement que si le mouvement des molécules dans les deux degrés de liberté de translation est partiellement restreint, il n'est jamais complètement nul. Donc à aucun moment, il ne se produit de condensation bidimensionnelle. Ce résultat est logique, la température critique bidimensionnelle de l'argon étant de l'ordre de 75°K en négligeant l'effet de polarisation des atomes d'argon par les ions de l'adsorbant. Ce dernier effet pourrait être partiellement responsable de la restriction de mouvement du gaz bidimensionnel lorsque θ augmente, il faudrait pour cela que les dipoles induits soient alternés, ce qui augmenterait les forces d'attraction mutuelle.

D'autre part, le volume d'argon adsorbé en couche unimoléculaire V_m est différent pour l'oxyde pur et l'oxyde contenant des molécules chimisorbées. Par régénération de la surface (chauffage à 200°C), V_m redevient égal à sa valeur initiale. (3)

En résumé, l'argon peut être considéré quelle que soit la nature de la surface d'oxyde de nickel comme un gaz bidimensionnel, d'abord supermobile, la mobilité devenant de plus en plus restreinte lorsque le recouvrement croît.

CONCLUSIONS

L'étude de la thermodynamique de l'adsorption permet la détermination de plusieurs grandeurs tout à fait fondamentales pour la compréhension de son mécanisme. La mesure de la chaleur d'adsorption renseigne sur la mature physique ou chimique du phénomène et sur la structure homogène ou hétérogène de la surface. La connaissance de la variation d'entropie du gaz consécutive à l'adsorption rend possible le choix d'un des modèles extrêmes habituellement utilisés pour la représentation de l'adsorption. Il suffit poor cela de comparer les valeurs expérimentales aux valeurs théoriques calculées pour les deux concepts.

Plusieurs théories permettant une telle comparaison, nous avons choisi la méthode préconisée par De BOER et KRUYER à cause de sa simplicité et de l'étendue des conclusions atteintes.

Elle nous a notamment montré que dans l'adsorption physique d'argon sur oxyde de nickel pur ou contenant des groupes chimisorbés, les molécules adsorbées se comportent comme un gaz bidimensionnel, d'abord "supermobile" et dont le mouvement est restreint lorsque le recouvrement de la surface augmente. Le calcul de la variation différentielle d'entropie n'a montré aucune différence fondamentale entre une surface nue ou une surface renfermant des individualités chimisorbées.

Ces résultats confirment pleinement les hypothèses émises par TEICHNER et MARCELLINI après mesure des chaleurs isostériques d'adsorption d'argon sur les mêmes surfaces. La présence d'une faible quantité de gaz chimisorbé ne modifie sensiblement pas les caractéristiques thermodynamiques de l'adsorption d'argon. La nature de la surface n'est

donc pas modifiée dans son ensemble par la présence des groupes chimisorbés, et l'absence d'adsorption physique sur les plages recouvertes par l'adsorbat chimique doit être recherchée exclusivement dans les propriétés de celles-ci.

La méthode utilisée s'applique également à la chimisorption. Les calculs d'entropie peuvent donner des indications sur l'association ou la dissociation des molécules dans les cas d'adsorptions localisées. La connaissance des variations d'entropie différentielle d'adsorption en fonction du recouvrement peut servir à détecter les changements de phase de l'adsorbat. Elle permet aussi, connaissant la température critique théorique bidimensionnelle de l'adsorbat, dans le cas où intervient la condensation bidimensionnelle, de déterminer s'il y a ou non polarisation des molécules adsorbées par les ions de l'adsorbat. Lorsque c'est le cas, il est possible de préciser la position des dipôles induits sur la surface. Une orientation parallèle des dipôles conduit à une diminution des forces d'attraction mutuelle et par suite à une diminution de la température critique. Une orientation alternée exerce un effet contraire.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) S.J.TEICHNER et J.A. MORRISSON, Trans.Farad.Soc., 1955,51,961.

(2) S.J.TEICHNER,Proc IInd International Congf.Surf.Act.,1957,2,344.

(3) R.P. MARCELLINI, Thèse Lyon (1959).

(4) J.W. Mac BAIN et A.M. BAKR, J.amer.chem.Soc., 1926,48,690.

(5) R.T. BAYARD et D. ALPERT, Rev.Sci.Instruments, 1950,21,571.

(6) T.J. HILL, J.Chem.Phys., 1949,17,520.

(7) D.H. EVERETT, Trans.Farad.Soc., 1950,46,453.

(8) D.H. EVERETT, " " " ,1950,46,942-957.

(9) C. KEMBALL, Proc.Roy.Soc.London, 1946,A187,73.
" " " " 1947,A190,117.
Advances in Catalysis, Vol. II, 1950,233.

(10) C. KEMBALL, et E.K. RIDEAL, Proc.Roy.Soc. London,1946,A187,53.

(11) L.E. DRAIN, Science Progress, 1954,42,608.

(12) L.E. DRAIN et J.A. MORRISSON, Trans.Farad.Soc., 1952,48,316.

(13) G. DAMKÖHLER et R. EDSE, Z.Physik.Chem., 1943,B53,117.

(14) J.H.de BOER et S. KRUYER, Proc.Kon.Ned.Ak.Wet., 1952,B55,451.
1953,B56,67,236,415.
1954,B57,92.
1955,B58,61.

(15) S.Z. ROGINSKY , T.S. TSELLINSKAYA, J.Phys.Chem.,USSR, 1947,21,919.
1948,22,11.

(16) G. PARRAVANO, J.amer.chem.Soc., 1953,75,1448.

(17) K. HAUFFE, Advances in Catalysis, 1955,7,213.

(18) A. MERLIN et S.J. TEICHNER, C.R.Acad.Sci., 1953,236,1892.

(19) S.J. TEICHNER, R.P. MARCELLINI, P. RUE, Advances in Catalysis, 1957,9,458.

(20) R.P. MARCELLINI, R.E. RANC, S.J. TEICHNER, Communication au 2ème Congrès International de Catalyse, Paris (1960).

Vu :

Les Membres du Jury :

MM. M. PRETTRE
S. TEICHNER
J-C. MERLIN
Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

H. GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 9 Juillet 1960.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

A. ALLIX